

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-313413

(43)Date of publication of application : 26.11.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

(21)Application number : 04-117367

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.05.1992

(72)Inventor : SUZUKI TAKUO  
MASAOKA TSUNEHIRO

## (54) RESIN COMPOSITION FOR TONER AND TONER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resin compsn. for a toner and to obtain the toner having improved low temp. fixing property, offset resistance, and noncohesive property which does not cause contamination in a white base.

CONSTITUTION: This resin compsn. consists of vinyl copolymers into which ethylene or propylene and . -olefin copolymers are incorporated by 1-35wt%. The vinyl copolymers contain styrene monomers and/or methacrylate monomers as the structural units and has a max. in  $1 \times 10^3$  to  $8 \times 10^4$  mol.wt. distribution range The copolymers also have a max. or shoulder point in  $1 \times 10^5$  to  $4 \times 10^6$  mol.wt. distribution range, or satisfy  $M_w/M_n > 6$ , wherein  $M_w$  is the weight average mol.wt, and  $M_n$  is the number average mol.wt. The ethylene or propylene and . -olefin copolymers have <10000 poise in viscosity at 140° C.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-313413

(43)公開日 平成5年(1993)11月26日

(51)Int.Cl.  
G 03 G  
9/087  
9/08

識別記号 特許出願番号

F I

技術表示箇所

G 03 G 9/08  
3 2 5  
3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁)

(21)出願番号 特願平4-117367

(22)出願日 平成4年(1992)5月11日

(71)出願人 000002174  
積水化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
(72)発明者 鈴木 卓夫  
滋賀県栗太郡栗東町高野176-4 ヴァン  
セジュールA203  
(72)発明者 正岡 恒博  
大阪府高槻市寺谷町10-3

(54)【発明の名称】 トナー用樹脂組成物およびトナー

(57)【要約】

【目的】 低温定着性、耐オフセット性、非凝集性が改善され、白地汚れをおこさないトナー用樹脂組成物およびトナーを得る。

【構成】 ピニル系共重合体に、エチレンまたはプロピレンと $\alpha$ -オレフィン共重合体を1~35重量%含有させる。ピニル系共重合体は、スチレン単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル単量体を構成単位として含み、かつ $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ に分子量分布の極大値をもち、 $1 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6$ に極大値または肩をもつかあるいは重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが6以上である。さらに、エチレンまたはプロピレンと $\alpha$ -オレフィン共重合体の140°Cでの粘度が1万ボイズ以下である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系単量体および／または(メタ)アクリル酸エステル単量体を構成単位として含むビニル系共重合体であって、 $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ に分子量分布の極大値をもち、かつ、 $1 \times 10^6 \sim 4 \times 10^9$ に分子量分布の極大値または肩をもつかあるいは重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが6以上であるビニル系共重合体に、140°Cでの粘度が1万ボイズ以下であるエチレンまたはプロピレンとα-オレフィンとの共重合体を1~35重量%含有させたことを特徴とする、トナー用樹脂組成物。

【請求項2】 着色剤とトナー用樹脂組成物とを主成分とし、前記トナー用樹脂組成物が、請求項1に記載のトナー用樹脂組成物であることを特徴とする、トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真等に使用するトナー用樹脂に関するものであり、詳細には、静電荷像を現像する方式の内のいわゆる乾式現像方式に使用するトナー用樹脂組成物およびそれを用いたトナーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 乾式現像方式においては、通常トナーはキャリアーと呼ばれる鉄粉あるいはガラスビーズ等との摩擦によって帯電し、これが感光体上の静電潜像に電気的引力によって付着し、次にこれが用紙上に転写され、熱ローラ等によって定着されて永久可視像とされる。定着の方法としては、トナーに対して離型性を有する材料で表面を形成した加熱ローラーの表面に、被定着シートのトナー像画を圧力をかけて接触させながら通過させることにより行なう加熱ローラー法が多用されている。この加熱ローラー法においては、消費電力等の経済性を向上させるため、および複写速度を上げるために、より低温で定着可能なトナー用樹脂が求められている。

【0003】 低温定着性という点から、トナー用樹脂組成物中のビニル系共重合体の分子量を下げるなどが提案されている。しかしながら、これらの方法によれば確かにトナーの定着性は良くなるものの、定着時に像を形成するトナーの一部が熱ローラーの表面に移行し、次に送られてくる用紙に再びこのトナーが移行して画像を汚すという現象(オフセット)が発生し易いという問題があり、さらにトナーが凝集し易いという問題がある。これらの問題を解決する目的で、特開昭56-158340号公報および特開昭58-202455号公報では、トナーの樹脂を低分子量の重合体成分と高分子量の重合体成分とからなる樹脂で構成する技術が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような従来のトナーにおいてもまだ充分な定着性は得

られておらず、更に樹脂の強弱さが低いため、定着物を擦った場合にトナーがのっていない白地の部分が汚れ、いわゆる白地汚れの問題があった。

【0005】 本発明は、このような従来の問題点を解消することを目的としており、以下に示す特性を有するトナー用樹脂組成物およびそれを含有するトナーを提供することにある。

- ① より低温での定着性に優れている。
- ② 耐オフセット性に優れている。

- ③ 非凝縮性に優れている。
- ④ 白地汚れを起こさない。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明のトナー用樹脂組成物は、スチレン系単量体および／または(メタ)アクリル酸エステル単量体を構成単位として含むビニル系共重合体に、エチレンまたはプロピレンとα-オレフィン共重合体を1~35重量%含有させており、ビニル系共重合体が $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ に分子量分布の極大値をもち、かつ、 $1 \times 10^6 \sim 4 \times 10^9$ に分子量分布の極大値または肩をもつか、あるいは重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが6以上であること、及びエチレンまたはプロピレンとα-オレフィンとの共重合体の140°Cでの粘度が1万ボイズ以下であることを特徴としている。

【0007】 本発明において用いられるビニル系共重合体は、構成単位として、スチレン系単量体および／または(メタ)アクリル酸エステル単量体を含む。また、これらの単量体以外にもその他のビニル系単量体を構成単位として含むことができる。本発明におけるスチレン系単量体の具体例としては、スチレンの他にo-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-t-e-r-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノードデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4ジクロルスチレンなどを挙げることができる。

【0008】 本発明におけるアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル単量体の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルの他、アクリル酸2-エタロエチル、アクリル酸フェニル、α-クロロアクリル

酸メチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシル、ビスグリシルメタクリレート、ボリエチレンゴリコールジメタクリレート、メタクリロキシエチルホスフェートなどを挙げることができ、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルなどが特に好ましく用いられる。

【0009】本発明におけるその他のビニル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸などのアクリル酸及びその $\alpha$ -あるいは $\beta$ -アルキル誘導体、フマル酸、マレイイン酸、シトラコニン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体及びジエステル誘導体、コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどを挙げることができる。

【0010】本発明において、上記ビニル系共重合体は、 $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$  に分子量分布の極大値をもち、かつ、 $1 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6$  に分子量分布の極大値または肩をもつあるいは重量平均分子量と数平均分子量の比  $M_w/M_n$  が 6 以上であることを特徴としている。このような分子量分布は、例えばゲルバーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によって測定することができます。低分子量側の分子量分布の極大値が、 $1 \times 10^3$  より小さくと凝集性が悪化することがあり、 $8 \times 10^4$  よりも大きいと定着性が低下することがある。

【0011】また、高分子量側の分子量分布の極大値はまたは肩が  $1 \times 10^6$  より小さくと耐オフセット性が悪化することがあり、 $4 \times 10^6$  よりも大きいと定着性が低下することがある。また、 $M_w/M_n$  が 6 より小さくと、耐オフセット性が悪化することがある。分子量分布が、 $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$  の低分子量部分と、 $1 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6$  の高分子量部分とにそれぞれ極大値を有する場合には、高分子量の重合体成分の含有量が 1.5 重量%以上であることが好ましい。高分子量の重合体成分の含有量が 1.5 重量%よりも少ないと、耐オフセット性の低下を生じることがある。

【0012】また、本発明においてビニル系共重合体は、凝集性の点からガラス転移点が 50°C 以上あることが好ましい。本発明においては、上記のビニル系共重合体に対し、エチレンまたはプロピレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が、1 ~ 35 重量%含有される。 $\alpha$ -オレフィン共重合体の含有量が 1 重量%よりも少くなると、低温定着性などの本発明の効果が殆ど得られない。また、含有量が 3.5 重量%を超えると、樹脂の強調性が高くなりすぎ、粉碎してトナーとすることができなくな

る。これら共重合体のさに好ましい含有量は、3 ~ 2.5 重量%である。

【0013】本発明におけるエチレンまたはプロピレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体は、エチレンまたはプロピレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合させた重合体であれば特に限定されるものではないが、エチレンまたはプロピレンの成分が 5.0 mol % 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 7.0 mol % 以上である。また、その他の $\alpha$ -オレフィン成分が少ないと結晶性が増しビニル系共重合体との分散性が悪くなる可能性がある。その他の $\alpha$ -オレフィン成分は、4 mol % 以上含まれていることが好ましい。この共重合体中の $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、ベンゼン、ヘキセン、メチルベンゼン、テトラデセン、ベンタデセン等が使用でき、必要ならば 2 種類以上であってもよいが C7 以下の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特にブテンが好ましい。

【0014】また、エチレンまたはプロピレンが高度にプロック化していると、結晶性が増し、ビニル系共重合体との分散性が悪くなる可能性があるので、エチレンまたはプロピレンと $\alpha$ -オレフィン共重合体は、ランダム共重合に近いことが好ましい。さらに、エチレンまたはプロピレンと $\alpha$ -オレフィン共重合体は、あまり低分子量であると、ビニル系共重合体を可塑化し保存性を悪化させたり、樹脂強度が著しく低下し、白地汚れを発生させたり、定着したトナーが被定着物の界面で凝集破壊をおこす可能性があるので、 $M_w$  (重量平均分子量) は 1 000 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 2 000 以上である。

【0015】また、 $M_n$  (数平均分子量) は、通常トナーに配合されるワックスが 3 000 程度であるのに対し、樹脂の粉砕性及びビニル系共重合体との分散性から考えて 8 万以上が好ましく、さらに好ましくは 4 万以下である。本発明において、エチレンまたはプロピレンと $\alpha$ -オレフィン共重合体の 140°C での粘度は 1 万ボイズ以下である。これは、これ以上の粘度になると低温で十分流動することができず、より低温で定着させることができなくなるからである。共重合体の 140°C での粘度は、さらに好ましくは、1 000 ボイズ以下である。

【0016】ステレン系単量体及び/または(メタ)アクリル酸エチル単量体を構成単位として含む上記のビニル系共重合体の合成は、懸滴重合、乳化重合、塊状重合等が利用できる。このビニル系共重合体に対し、エチレンまたはプロピレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を含有させる方法として、種々の方法を採用することができる。例えば、ビニル系共重合体と、 $\alpha$ -オレフィン共重合体とを熱溶融してブレンドさせる方法を採用することができる。より均質に含有させるためには、それぞれの共重合体を溶剤に分散したうえで、脱溶剤することが好ましい。さらに好ましくは、 $\alpha$ -オレフィン共重合

5

体の存在下で、上記のビニル系共重合体を重合する。

【0017】本発明のトナー用樹脂組成物においては、本発明の目的および効果を達成し得る範囲内で、酢酸ビニル、塩化ビニル、およびエチレン等をビニル系共重合体に共重合させることができる。また、これらのモノマーの重合体を前記ビニル系共重合体にブレンドしてもよい。また、ポリエステル樹脂やエボキシ樹脂が混和されてもよい。さらに、脂肪族アミド、ビス脂肪族アミド、金属性石鹼、およびパラフィン等が混合されてよい。さらに、本発明の目的および効果を達成し得る範囲内であれば、電着制御剤としてニグロシン、スピロンブラック（保土ヶ谷化学社製）等の染料や、その他フタロシアニン系の顔料を添加することができる。また、着色剤としては、カーボンブラック、クロームイエローおよびアニリンブルー等を用いることができる。また、離型剤として低分子ポリエチレン、ポリプロピレンワックス等を添加したり、流動性を上げるために疎水性シリカ等を添加してもよい。

【0018】本発明のトナー用樹脂組成物を用いて、トナーを製造するには、上述のような着色剤等の従来公知のトナー用添加剤をリボンブレンダー、ヘンセルミキサー等で混合し、これをロールミル、ニーダー、押出機等を用いて混練した後、冷却して微粉砕する方法を採用することができる。

#### 【0019】

【作用】本発明のトナー用樹脂組成物は、ビニル系共重合体がその分子量分布において $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ に極大値をもち、 $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ に極大値または肩をもつて $M_w/M_n$ が6以上であるので、低温定着性及び耐オフセット性に優れている。また、比較的低温で低粘度のα-オレフィン共重合体を含有するため、低温で定着可能なトナー用樹脂組成物とすことができる。さらに、本発明に従えば、強韌で、ビニル系共重合体に分散しやすいα-オレフィン共重合体が $1 \sim 3.5$ 重量%の特定の割合で含有されているため、トナー用樹脂組成物の強靭性が高められ、白地汚れをおこさず、かつ凝集しにくいトナーとすることができます。

#### 【0020】

##### 【実施例の説明】

###### 実施例1

ステレン70重量部、メタクリル酸メチルエステル10重量部、アクリル酸n-ブチル20重量部を重合して、分子量分布の極大値が60万( $6 \times 10^6$ )の樹脂を得た。この樹脂200gと、α-オレフィン共重合体としてのエチレン-ブテン共重合体(三井石油化学社製、商品名:D TO 24、 $M_w=4$ 万、 $M_n=1$ 、 $40^\circ\text{C}$ での粘度 $2.7$  poise)160gとの混合物を、3リットルのセバラブルフラスコに入れトルエン1リットルで溶解し、気相を窒素ガスで置換した後、この系をトルエンの沸点まで加温した。

【0021】トルエンの還流が起きた状態で、攪拌しながら、ステレン440g、アクリル酸n-ブチル65gおよび重合開始剤としてのt-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート30gを溶解した混合物を、2.5時間かけて滴下しながら、溶液重合を行い、高分子量の重合体成分とα-オレフィン共重合体の存在下に、低分子量の重合体成分を重合させた。滴下終了後、さらにトルエンの沸騰する温度で攪拌しながら1時間熟成した。その後、系の温度を $180^\circ\text{C}$ まで徐々に上げながら、減

10 壓下にトルエンを脱溶剤して、低分子量側の分子量分布のピークが $8000$ ( $8 \times 10^3$ )である樹脂Aを得た。この樹脂Aのガラス転移点は $63^\circ\text{C}$ であり、 $M_w/M_n$ は2.7であった。また、樹脂Aにおいて、α-オレフィン共重合体としてのエチレン-ブテン共重合体の含有量は、1.8重量%であった。

【0022】この樹脂A 100重量部と、カーボンブラック(三菱化成社製、商品名:MA-100)5重量部と、スピロンブラックTRH1重量部と、PPワックス(三洋化成社製、商品名:ビスコール6600P)3重量部をメルトブレンドし、冷却後粗粉砕し、さらにジエントミルで微粉砕して約1.2~1.5ミクロンの平均粒度を有するトナー粉末を作製した。このトナー粉末に、疎水性シリカ粉末(日本エロジル社製、商品名:R-972)0.3重量部を添加してトナーを作製した。このトナー10gを100mlのサンプル瓶に取り、 $50^\circ\text{C}$ の恒温槽中に16時間放置した後、パウダーテスター(ホソカワミクロン社製)で凝集度を測定したところ、凝集性は認められなかった。

【0023】また、このトナー4重量部を約50~80

30 ミクロンの平均粒径を有する鉄粉キャリアー96重量部と混合して現像剤を作り、この現像剤を用いて複写物を得た。使用した電子写真複写機は三田社製のD-C-5055を改造したものである。定着温度は、電子写真複写機の熱ローラーの設定温度を種々変えて複写物をタイプライター用砂消しゴムで摩擦したとき、複写面の濃度が変化する時の設定温度とした。樹脂Aを用いた現像剤の定着温度は、 $140^\circ\text{C}$ と十分低かった。オフセット発生温度は、電子写真複写機の熱ローラーの設定温度を種々変えてオフセットの発生する時の設定温度とした。樹脂

40 Aを用いた現像剤のオフセット発生温度は、 $200^\circ\text{C}$ 以上であり十分高かった。また、 $170^\circ\text{C}$ で定着した画像を、ガーゼで擦っても白地汚れは認められなかった。

###### 【0024】実施例2

ステレン80重量部、メタクリル酸メチルエステル10重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル10重量部を重合して、分子量分布の極大値が $5000$ ( $5 \times 10^3$ )の樹脂を得た。またステレン80重量部、メタクリル酸メチルエステル20重量部を重合して、分子量分布の極大値が60万( $6 \times 10^6$ )の樹脂を得た。分子量分布の極大値が5000の樹脂65重量%と、分子量分布の

極大値が60万の樹脂2.3重量%と、 $\alpha$ -オレフィン共重合体としてのプロピレン-ブテン共重合体(ブテン含有量1.4mol%)、Mw=2万、Mn=6000、140°Cでの粘度6.0ボイズ)1.2重量%を混合し、この混合物を3リットルのセパラブルフラスコに入れキシレン1リットルで溶解し、気相を窒素ガスにて置換した後、この系をキシレンの沸点まで加温した。

【0025】キシレンの還流が起きた状態で、2時間攪拌した。その後、系の温度を180°Cまで徐々に上げながら、減圧下にキシレンを脱溶剤してガラス転移点59°C、Mw/Mn=3.8である樹脂Bを得た。この樹脂Bにおいて、 $\alpha$ -オレフィン共重合体としてのプロピレン-ブテン共重合体の含有量は1.2重量%であった。以上のようにして得られた樹脂B1.00重量部と、カーボンブラック(三菱化成社製、商品名:MA-100)5重量部と、スピロンブラックTRH1重量部とをメルトブレンドし、冷却後粗粉碎しさらにジェットミルで微粉碎して約1.2~1.5ミクロンの平均粒度を有するトナー粉末を作製した。

【0026】このトナー粉末に疎水性シリカ粉末(日本エアロジル社製、商品名:R-972)0.3重量部を添加してトナーを作製した。このトナー1.0gを100mlのサンプル瓶に取り、50°Cの恒温槽中に16時間放置した後、パウダーテスター(ホソカミクリン社製)で凝集度を測定したところ、凝集性は認められなかった。また、実施例1と同様にして現像剤を作り、定着温度およびオフセット発生温度について評価した。その結果、定着温度は140°Cと十分に低く、オフセット発生温度は200°C以上であり十分高かった。また、白地汚れも認められなかった。

#### 【0027】実施例3

3リットルのセパラブルフラスコに $\alpha$ -オレフィン共重合体としてのエチレン-ブテン共重合体(三井石油化学社製、商品名:DTO32、ブテン含有量8mol%:Mw=5万、Mn=1万5000、140°Cでの粘度2.8ボイズ)8.5gと、ステレン300g、アクリル酸n-ブチル120g、およびトルエン700gと、触媒としてのカヤエヌテルHTP(化薬スヌリー社製)0.25gを入れ、気相を窒素ガスにて置換した後、この系をトルエンの沸点まで加温した。トルエンの還流が起きた状態で、10時間攪拌しながら、高分子量体を重合し、その後、ステレン500g、メタクリル酸ブチルエステル120gと、AIBN12gの混合物を2時間かけて滴下しながら、溶液重合を行い、低分子量の重合体に相当する樹脂を製造した。滴下終了後、さらにトルエンの沸騰する温度にて攪拌しながら3時間熟成した。その後、系の温度を180°Cまで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して分子量分布の極大値が2万( $2 \times 10^4$ )と30万( $3 \times 10^6$ )である樹脂Cを得

た。この樹脂Cのガラス転移点は57°Cであり、Mw/Mnは、1.8であった。また、 $\alpha$ -オレフィン共重合体であるプロピレン-ブテン共重合体の含有量は、7重量%であった。

【0028】以上のようにして得られた樹脂C1.00重量部と、カーボンブラック(三菱化成社製、商品名:MA-100)5重量部と、スピロンブラックTRH1重量部とをメルトブレンドし、冷却後粗粉碎しさらにジェットミルで微粉碎して約1.2~1.5ミクロンの平均粒度を有するトナー粉末を作製した。このトナー粉末に、実施例1と同様にして疎水性シリカ粉末0.3重量部を添加してトナーを作製し、このトナーについて凝集度を測定したところ、凝集性は認められなかった。また、実施例1と同様にして、現像剤を作製し、この現像剤について定着温度およびオフセット発生温度を評価したところ、定着温度は140°Cであり十分低く、オフセット発生温度は200°C以上であり、十分に高かった。また、白地汚れも認められなかった。

#### 【0029】比較例1

20 実施例1において、エチレン-ブテン共重合体1.20gの代わりに4.9gを用いたことを除けば、実施例1と同様に現像剤を作製しテストを行なった。この結果、凝集性は認められず、オフセット発生温度は200°C以上であったが、定着温度は150°Cであり白地汚れが認められた。

#### 【0030】比較例2

実施例1において、エチレン-ブテン共重合体を用いずに、低分子量重合溶液中に架橋剤としてジビニルベンゼン2gを添加し、分子量分布のピークが2万( $2 \times 10^4$ )である低分子量の樹脂を得た。この樹脂のガラス転移点は64°Cであった。この樹脂を用いて実施例1と同様に現像剤を作製し、テストを行なった結果、凝集性は認められず、白地汚れも認められず、オフセット発生温度は200°C以上であった。しかしながら、定着温度は170°Cであり本発明に従う実施例に比べ高い温度であった。

#### 【0031】比較例3

実施例1において、低分子量の重合体のみを作製し、これを用いたことを除けば、実施例1と同様に現像剤を作製し、テストを行なった。この結果、凝集性は認められず、定着温度は140°Cであったが、オフセット発生温度が160°Cと低く、白地汚れが認められた。

#### 【0032】比較例4

実施例1において、エチレン-ブテン共重合体1.60gの代わりに4.00gを用いて樹脂を製造し、得られた樹脂1.00重量部とカーボンブラック(三菱化成社製、商品名:MA-100)5重量部と、スピロンブラックTRH1重量部と、FPワックス(三洋化成社製、商品名:ビスコース660P)3重量部をメルトブレンドし、冷却後粗粉碎しさらにジェットミルで微粉碎した

が、粉砕性が悪く、約50～100ミクロンの平均粒度を有するトナーしか得られず、現像剤を作製することができなかつた。

#### 【0033】比較例5

実施例3において、エチレンーブテン共重合体30gの代わりに分子量約4000のポリエチレン（三井石油化学社製、商品名：ハイワックス410P、140°Cでの粘度70ボイズ）を用いたことを除き、実施例3と同様に現像剤を作製しテストをおこなつた。この結果、オフセット発生温度は200°C以上であったが、凝集性が認められ、定着温度は150°Cであり、白地汚れが認められた。

#### 【0034】比較例6

実施例1において、エチレンーブテン共重合体D TO 32の代わりにタフマーA-A-4085（三井石油化学社製、ブテン含有量8mol%、分子量約20万、140°Cでの粘度3万ボイズ）を用いたことを除き、実施例

1と同様にして現像剤を作製しテストをおこなつた。ただし、トナーの粉砕性が悪いため平均粒径は約20～25ミクロンであった。テストの結果、凝集性は認められずオフセット発生温度は200°C以上であったが、白地に汚れが認められ、定着温度は160°Cであった。

#### 【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に従えば、ビニル系共重合体がその分子量分布値において $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ に極大値をもち、 $1 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6$ に極大値または肩をもつか $M_w/M_n$ が6以上であるため、低温定着性及び耐オフセット性に優れている。また、比較的の低温で低粘度のα-オレフィン共重合体を含有するため、より低温で定着可能なトナー用樹脂組成物とすることができます。さらに、このようなα-オレフィン共重合体を特定の割合で含有することにより、トナー用樹脂組成物の強韧性が高められ、白地汚れおこさずかつ、凝集しにくいトナーとすることができます。